

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Monika Baotić

**PROIZVODNJA I ODRŽIVOST HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG
ULJA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, srpanj 2015.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambenu tehnologiju
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhače 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na II. sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 25. studenog 2014. godine.
Mentor: izv. prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Komentor: doc. dr. sc. *Stela Jokić*

PROIZVODNJA I ODRŽIVOST HLADNO PREŠANOG LJEŠNJAKOVOG ULJA

Monika Baotić 249/DI

Sažetak: Cilj ovog rada je ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja (temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora i veličina otvora pužne preše) na iskorištenje i kvalitetu lješnjakovog ulja. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja. Osim toga ispitan je utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost lješnjakovog ulja. Kao antioksidansi su korišteni: ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS (0,1% i 0,3%), ekstrakt zelenog čaja (0,1% i 0,3%), ekstrakt nara (0,1% i 0,3%) i ekstrakt maslinovog lista (0,1% i 0,3%), eterično ulje origana (0,05%), eterično ulje kadulje (0,05%) i eterično ulje rtanjskog čaja (0,05%). Određivanje oksidacijske stabilnosti lješnjakovog ulja provedeno je četverodnevnom testom ubrzane oksidacije - Schaal Oven testom (63°C), a rezultat oksidacije ulja izražen je peroksidnim brojem. Najbolje antioksidacijsko djelovanje kod ispitanog ulja pokazala je primjena ekstrakta ružmarina Oxy'Less CS.

Ključne riječi: Lješnjakovo ulje, hladno prešanje, oksidacijska stabilnost, prirodni antioksidansi

Rad sadrži: 52 stranica
20 slika
12 tablice
68 literaturnu referencu

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|---|----------------|
| 1. izv.prof. dr. sc. <i>Vedran Slačanac</i> | Predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Tihomir Moslavac</i> | član –mentor |
| 3. doc. dr. sc. <i>Stela Jokić</i> | član- komentor |

Datum obrane: 10. srpnja, 2015.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Tehnology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. II. held on November 25, 2014.

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof.

Co-mentor: *Stela Jokić*, PhD, assistant prof.

THE PRODUCTION AND SUSTAINABILITY OF COLD-PRESSED HAZELNUT OIL

Monika Baotić, 249/DI

Summary: The objective of this study was to examine the influence of the screw pressing process parameters (temperature, frequency and nozzle size) on Hazelnut oil recovery and quality parameters. Using standard methods the oil quality parameters: peroxide value, free fatty acids, the insoluble impurities and moisture were determined. Furthermore, in this study the influence of the addition of natural antioxidants: green tea extract (0,1%, 0,3%), rosemary extract Oxy'Less CS (0,1%, 0,3%), , , pomegranate extract (0,1%, 0,3%), olive leaf extract (0,1%, 0,3%), essential oil of oregano (0,05%), sage essential oil (0,05%) and essential oil of winter savory (0,05%) on oxidative stability of Hazelnut oil was monitored. Determination of oxidation stability of oil, and the influence of antioxidant addition was performed with rapid oils oxidation test – Schaal Oven test (63°C). The result of oil oxidation was expressed as peroxide value during 4 days of the test. The best antioxidant activity of examined oil show the use of rosemary extract Oxy'Less CS.

Key words: Hazelnut oil, screw pressing, oxidation stability, natural antioxidants

Thesis contains: 52 pages
20 figures
12 tables
68 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | | |
|----|--|---------------------|
| 1. | <i>Vedran Slačanac</i> , PhD, full prof. | chair person |
| 2. | <i>Tihomir Moslavac</i> , PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. | <i>Stela Jokić</i> , PhD, assistant prof. | member-cosupervisor |

Defense date: July 10, 2015.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. LJEŠNJAK	4
2.1.1. Lješnjakovo ulje	5
2.2. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA.....	6
2.2.1. Antioksidansi	6
2.2.1.1. Prirodni antioksidansi	6
2.2.1.2. Sintetski antioksidansi.....	8
2.2.2. Sinergisti.....	8
2.2.3. Prooksidansi	8
2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA	9
2.4. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA	12
2.4.1. Oven test.....	12
2.4.2. Rancimat test	13
2.4.3. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. ZADATAK	15
3.2. MATERIJAL	16
3.2.1. Jezgra lješnjaka.....	16
3.2.2. Reagensi.....	17
3.2.3. Uređaji	17
3.2.4. Antioksidansi	17
3.2.4.1. Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS).....	18
3.2.4.2. Ekstrakt zelenog čaja.....	18
3.2.4.3. Ekstrakt nara.....	19
3.2.4.4. Ekstrakt maslinovog lista.....	19
3.2.4.5. Eterično ulje origana	19
3.2.4.6. Eterično ulje kadulje	19
3.2.4.7. Eterično ulje rtanjskog čaja	20
3.3. METODE.....	20

3.3.1. Hladno prešanje	20
3.3.2. Određivanje udjela ulja i vlage u jezgri lješnjaka.....	22
3.3.3. Određivanje parametara kvalitete ulja	23
3.3.3.1. Određivanje temperature i volumena ulja.....	24
3.3.3.2. Određivanje peroksidnog broja	24
3.3.3.3. Određivanje slobodnih masnih kiselina	25
3.3.3.4. Određivanje udjela netopljivih nečistoća u ulju	26
3.3.3.5. Određivanje udjela vlage u ulju	27
3.3.3.6. Određivanje mase pogače i udjela ulja u pogači	28
3.3.3.7. Određivanje anisidinskog i totox broja	28
3.3.4. Određivanje kemijskih karakteristika za identifikaciju ulja	29
3.3.4.1. Određivanje saponifikacijskog broja.....	29
3.3.4.2. Određivanje jodnog broja	30
3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja	30
3.3.5.1. Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja.....	30
3.3.5.2. Određivanje oksidacijske stabilnosti (Schaal Oven test).....	31
4. REZULTATI.....	33
5. RASPRAVA.....	39
5.1. ISPITIVANJE UTJECAJA PARAMETARA PREŠANJA.....	40
5.2. ODREĐIVANJE KARAKTERISTIKA ZA IDENTIFIKACIJU ULJA	41
5.3. ISPITIVANJE UTJECAJA DODATKA PRIRODNIH ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST LJEŠNJAKOVOG ULJA	42
6. ZAKLJUČAK.....	44
7. LITERATURA	47

1. UVOD

U današnje vrijeme sve više raste svijest ljudi za konzumacijom zdrave hrane. Jedan od glavnih ciljeva prehrambene industrije je zadovoljiti potrebe potrošača koji sve više pažnje posvećuju tome da hrana ima pozitivan utjecaj na zdravlje, te da zadrži organoleptička i nutritivna svojstva. U skupinu proizvoda koji imaju pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje spadaju i visokokvalitetna hladno prešana ulja. Takva ulja sadržavaju esencijalne masne kiseline, liposolubilne vitamine, tokoferole i ostale spojeve važne za zdravlje i prevenciju oboljenja. Lješnjakovo ulje bogato je proteinima i nezasićenim masnim kiselinama, sadrži tiamin, vitamin B6 te vitamin E (Teh i Birch, 2013). Prvenstveno se preporučuje u dermalnom korištenju zbog svog korisnog djelovanja na kožu. Sadrži velike količine mono i polinezasićenih masnih kiselina koje djeluju na snižavanje ukupnog i LDL kolesterola (Abramović i Abram, 2005). Bogatstvo ulja proizlazi iz idealnog odnosa omega-3 i omega-6 masnih kiselina, što je prema brojnim istraživanjima pokazalo pozitivan utjecaj na kardiovaskularna i druga oboljenja (Simopoulus, 2008). Cilj ovog rada je bio dobiti lješnjakovo ulje procesom hladnog prešanja bez zagrijavanja i upotrebe organskih otapala. Na taj način u lješnjakovom ulju se zadržavaju brojne komponente poput fenola, flavonoida te esencijalnih masnih kiselina. Dvije najvažnije masne kiseline koje su zastupljene u lješnjakovom ulju su oleinska i linolna kiselina, a tokoferoli prisutni u lješnjakovom ulju mu daju posebnu nutritivnu vrijednost. Kvaliteta biljnih ulja te njihov utjecaj na zdravlje ljudi procjenjuje se i na osnovu njihove oksidacijske stabilnosti.

Oksidacija nastaje vezanjem kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline, te nastaju produkti oksidacije (hidroperoksidi, peroksidi, aldehidi, ketoni, alkoholi, epoksidi). Nastali produkti uzrokuju neugodan miris i okus ulja, čime ulje postaje neprihvatljivo za konzumaciju. Stoga poznavanje oksidacijske stabilnosti je važno kako bi se unaprijed moglo odrediti vrijeme za koje se ulje može sačuvati od jače izražene oksidacije i produžiti mu vijek trajanja. U radu je ispitivana i oksidacijska stabilnost svježeg proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja dodavanjem prirodnih antioksidansa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. LJEŠNJAK

Lješnjak (lat. *Corylus avellana* L.) pripada porodici *Betulaceae* i popularno je orašasto voće. Najviše se proizvodi u Turskim obalnim područjima uz Crno more, južnoj Europi te u nekim dijelovima Sjedinjenih Američkih Država (Washington). Turska doprinosi oko 74% ukupne svjetske proizvodnje lješnjaka. U našim krajevima lješnjak je široko rasprostranjen te ga nije problem naći na tržnicama i u trgovinama. Mogu biti u ljusci ili očišćeni, pri čemu lješnjaci u ljusci imaju duži vijek trajanja. Za popularnost lješnjaka najviše je zaslužan njegov slatkast okus kao i visoke nutritivne vrijednosti. Lješnjak je bogat mononezasićenim i polinezasićenim masnim kiselinama, koje čine velik udio u njegovim ukupnim masnoćama (Miljković, 1991). Također je dobar izvor dijetalnih vlakana, proteina te minerala (mangan, bakar, magnezij, željezo). Velik udio nezasićenih masnih kiselina posebno pridonosi utjecaju na zdravlje ljudi. Zbog velike količine vitamina E lješnjaci su dobri antioksidansi te pomažu u borbi protiv slobodnih radikala. Imaju značajnu ulogu u jačanju imuniteta (Kole, 2011).

Od proteina u lješnjaku zastupljeni su konilin i glutein te u manjoj mjeri albumin i prolamin. Udio ugljikohidrata je 14%, od čega 4 do 10% su šećeri. Osnovni kemijski sastav jezgre lješnjaka prikazan je u **Tablici 1** (Dimić, 2005).

Tablica 1 Osnovni kemijski sastav lješnjakove jezgre

Komponenta	Srednja vrijednost (%)	Interval variranja
Voda	4,8	3,8 – 5,7
Proteini	14,1	11,6 – 15,7
Ulje	61,5	53,7 – 66,3
Bezdušične tvari	17,6	13,9 – 18,6
Pepeo	2,0	1,7 – 2,4

Lješnjak može smanjiti rizik od pojave raka, srčanih oboljenja, dijabetesa te usporiti starenje. Preporučuje se konzumiranje između 30 i 60 g dnevno kako bi se maksimalno iskoristila sva ljekovita svojstva. Nadalje, pomaže kod usporavanja pojave demencije, makularne degeneracije i žučnih kamenaca. Radi što bolje iskoristivosti ljekovitih tvari lješnjaka, preporučuje se konzumirati sirove, jer se prženjem znatno umanjuje njegovo ljekovito djelovanje.

2.1.1. Lješnjakovo ulje

Od plodova lješnjaka može se dobiti visokokvalitetno lješnjakovo ulje, koje se koristi u prehrani i u kozmetičkoj industriji. Lješnjakovo ulje je ugodnog mirisa, slatkastog okusa te zlatnožute boje. Po sastavu je slično maslinovom ulju, s visokim udjelom omega-3 i omega-6 masnih kiselina. Zbog svog brzoupijajućeg svojstva dosta se koristi kod problematične i masne kože. Ulje je bogato vitaminima i esencijalnim masnim kiselinama, stoga pomaže u umirivanju upalnih promjena iritirane kože. Lješnjakovo ulje bogato je oleinskom kiselinom (78- 83%), a također sadrži i linolnu kiselinu (oko 9%). Razina zasićenih masnih kiselina u ulju je niska. Fizikalno - kemijske karakteristike lješnjakovog ulja prikazane su u **Tablici 2**, a sastav masnih kiselina prikazan je u **Tablici 3**.

Tablica 2 Osnovne fizikalno - kemijske karakteristike lješnjakovog ulja prema nekim autorima

Pokazatelj	(Karleskind, 1996.)	(Hui, 1996.)
Relativna zapreminska masa (t °C/voda t °C)	t = 20 °C 0,912 – 0,915	t = 40 °C 0,899 – 0,904
Indeks refrakcije (n_D^t)	t = 20 °C 1,470 – 1,471	t = 40 °C 1,462 – 1,463
Viskozitet (cP); 20 °C	66 – 67	-
Jodni broj (g/100g)	85 – 95	84 – 90
Saponifikacijski broj (mg KOH/g)	190 – 195	-
Točka učvršćivanja (°C)	-18 do -20	-18 do -20

Tablica 3 Sastav masnih kiselina lješnjakovog ulja (Dimić, 2005).

Masna kiselina	(Wetherilt i Pala, 1998.)	(Karleskind, 1996.)	(Commissione Technika, 1988.)	(Zlatanov i Antova, 1998.)
Palmitinska (16:0)	5,9 – 7,4	5 – 9	4,5 – 7,5	8,6
Stearinska (18:0)	2,1 – 3,6	1 – 4	1,8 – 3,2	1,8
Oleinska (18:1)	72,3 – 80	66 – 83	77 – 84	83,2
Linolna (18:2)	9,8 – 17,7	8 – 25	6 – 14	1,5

Zbog visokog udjela oleinske kiseline lješnjakovo ulje pripada oleinskom tipu ulja. Održivost lješnjakovog ulja je vrlo visoka zahvaljujući visokom udjelu tokoferola, koji mu daju i visoku nutritivnu vrijednost.

2.2. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Da li će proces autooksidacije biljnih ulja nastupiti brže ili sporije ovisi i o sastavu masnih kiselina u ulju, vrsti ulja, rasporedu masnih kiselina u molekuli triglicerida, te prisutnosti različitih tvari koje utječu na stabilnost ulja (Shahidi, 2005). Za stabilnost biljnih ulja koriste se različiti prirodni i sintetski antioksidansi (Bera i sur., 2006).

2.2.1. Antioksidansi

Antioksidansi su reducirajuće tvari koje povećavaju stabilnost biljnih ulja i produžuju mu vijek trajanja. Oni spriječavaju oksidacijsko kvarenje ulja i masti. Široko su zastupljeni u prehrambenim proizvodima, ali se koriste i u farmaceutskim, kozmetičkim proizvodima, te eteričnim uljima. Danas se koristi veliki broj antioksidansa od čega su poznati prirodni i sintetski antioksidansi (**Tablica 4**).

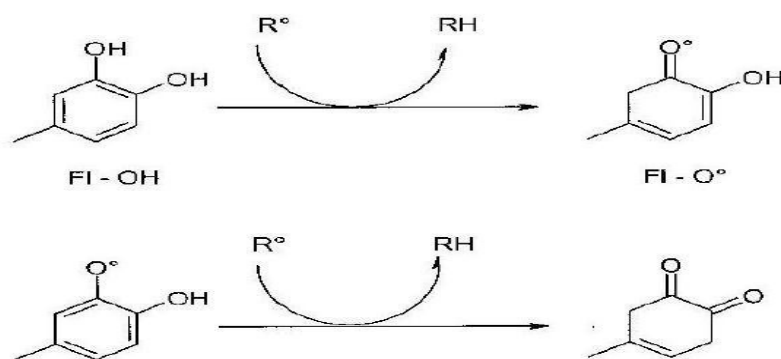
Tablica 4 Najzastupljeniji antioksidansi u hrani (Shahidi, 2005)

PRIRODNI ANTIOKSIDANSI	SINTETSKI ANTIOKSIDANSI
Karotenoidi	Butilhidroksianisol (BHA)
Flavonoidi	Butilhidroksitoulén (BHT)
Fenolne kiseline	Etoksiquin (EQ)
Tokoferoli i tokotrienoli	Propil galat (PG)
	Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)

2.2.1.1. Prirodni antioksidansi

Antioksidansi su važni za održavanje optimalnog zdravlja. Prvi antioksidansi koji su se koristili za konzerviranje hrane bili su začini, prirodni antioksidansi, koji su kasnije zamijenjeni sintetskim antioksidansima. Danas su sve više u upotrebi prirodni antioksidansi, najviše iz toksikoloških razloga. U prirodne antioksidanse spadaju: tokoferoli, flavonoidi, fenolne

kiseline, karotenoidi, askorbinska kiselina, a u novije vrijeme biljni ekstrakti nara, zelenog čaja, ružmarina, kadulje, origana, ekstrakt maslinovog lista i dr. Prirodni antioksidansi mogu se naći u brojnim dijelovima biljaka, kao što su sjemenke, lišće, korijen i kora (Bera i sur., 2006). Najrasprostranjeniji prirodni antioksidansi su tokoferoli, a njihova količina u ulju varira od 0,03-0,1%. Njihova uloga u organizmu je da štite stanične membrane i tkiva od djelovanja slobodnih radikala (Warner, 2005). Obzirom na položaj metil radikala u prstenu tokoferola, razlikuje se: α - tokoferol, β - tokoferol, γ - tokoferol i δ -tokoferol. U prirodne antioksidanse svrstan je i prethodno naveden ekstrakt zelenog čaja. Mehanizam djelovanja fenolnih spojeva zelenog čaja (**Slika 1**) ostvaruje se tako da antioksidans (FI-OH) predaje atom vodika slobodnim radikalima (R^\bullet), i tako nastaju stabilne molekule (RH) (Petrik, 2009).

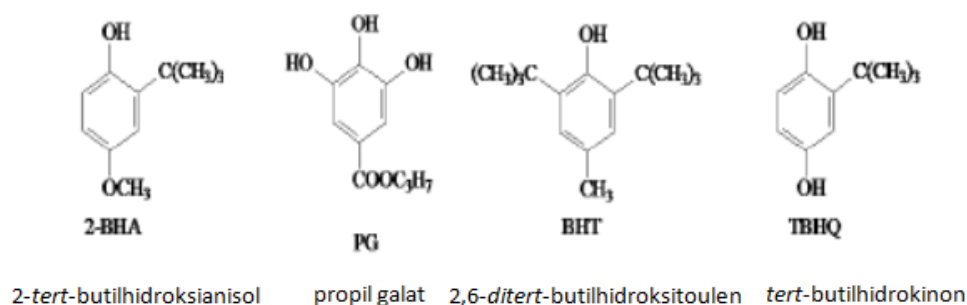


Slika 1 Antioksidacijski učinak flavonoida (Petrik, 2009)

Jedan od često korištenih prirodnih antioksidansa je i ekstrakt ružmarina. Ružmarin je poznat i kao biljka s vrlo jakim oksidacijskim djelovanjem. Spojevi u ružmarinu koji imaju visoku antioksidacijsku aktivnost su karnosolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina. Antioksidansi u ružmarinu sposobni su prekinuti proces oksidacije dodajući vodik slobodnim radikalima (Škevrin, 2003). Karnosolna kiselina u ružmarinu ima nekoliko puta veću antioksidacijsku aktivnost od sintetskih antioksidansa (Richhmeimer i sur., 1996).

2.2.1.2. Sintetski antioksidansi

Sintetski antioksidansi se koriste za smanjenje oksidacijskog kvarenja hrane i produljenje roka trajanja. Najčešći sintetski antioksidansi koje se upotrebljavaju prilikom proizvodnje i prerade ulja i masti su: propil galat (PG), oktil galat, dodecil galat, butilhidroksitoluen (BHT), butilhidroksianisol (BHA), α -tokoferol, askorbil palmitat i askorbil stearat, mješavina tokoferola i dr (**Slika 2**).



Slika 2 Strukturne formule najčešćih sintetskih antioksidansa (Bailey, 1936)

2.2.2. Sinergisti

Sinergisti su tvari koje nemaju antioksidacijsko djelovanje, ali dodane uz neki antioksidans produžuju njegovo djelovanje. Najčešće korišteni sinergisti su: limunska, askorbinska i octena kiselina, askorbil palmitat i lecitin.

Tri načina djelovanja sinergista:

- Vežu ione metala te sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje;
- daju atom vodika antioksidansu, regeneriraju ga i produžuju njegovo vrijeme trajanja;
- sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida na način da se sinergist veže sa radikalom antioksidansa i tako zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida (Koprinjak, 2006).

2.2.3. Prooksidansi

Prooksidansi su tvari koje su namjerno ili slučajno prisutne u mastima i uljima, a ubrzavaju njihovo kvarenje i smanjuju vijek trajanja. Autooksidaciju nije moguće spriječiti, no može se usporiti i na taj način produžiti održivost proizvoda. Najvažniji prooksidansi su: temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti. Povišena temperatura ubrzava djelovanje kisika iz zraka na nezasićene masne kiseline i time znatno ubrzava autooksidaciju ulja (Vrbeški, 1972).

Skladištenjem na nižim temperaturama, nižim od -20°C proces autooksidacije se odvija polagano, dok povišena temperatura ubrzava taj proces. Osim temperature i svjetlost djeluje prooksidacijski jer ubrzava oksidaciju ulja. Kraće valne duljine svjetlosti (manje od 380 nm), više ubrzavaju oksidaciju ulja, budući da pospješuju i autooksidaciju i razgradnju peroksida. U cilju sprječavanja djelovanja prooksidanasa na ulje, važno je ulje skladištiti i čuvati u odgovarajućoj i tamnoj ambalaži (Topallar i sur., 1997). Neki od poznatih pigmenata koji imaju prooksidacijsko djelovanje su klorofil i hem-spojevi. Klorofil djeluje prooksidacijski samo uz prisutnost svjetlosti, dok su hem-spojevi prostetička grupa koja se sastoji od atoma željeza smještenog u centru velikog heterocikličnog organskog prstena porfirina. Kao važni prooksidansi djeluju i ioni metala koji su u ulju prisutni u vrlo malim količinama. Metalni ioni djeluju kao prooksidansi samo kad su prisutni hidroperoksidi jer djelovanjem metala na hidroperoksidi dolazi do oksidacije iona metala, te nastaju slobodni radikali.

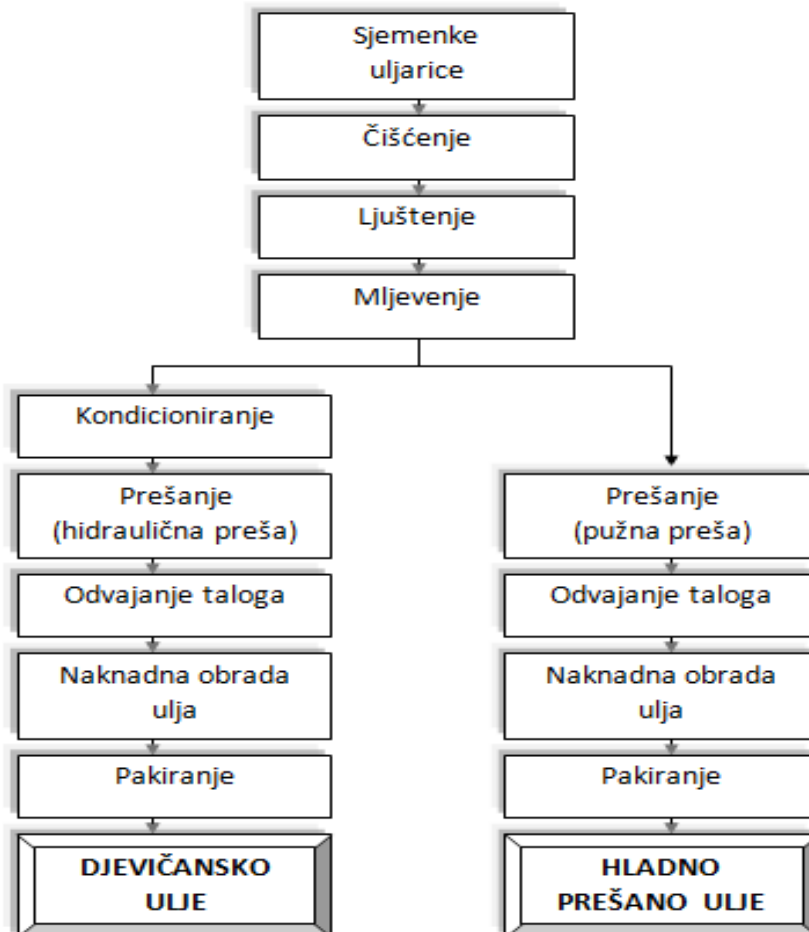
2.3. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Prešanje uljarica je tehnološki proces u kojem se iz pripremljene sirovine, mehaničkim putem i primjenom tlaka, izdvaja ulje (Dimić, 2005). Prešanje je najstariji način proizvodnje biljnih ulja. Prešanje je moguće provesti na hidrauličkim i pužnim prešama, s tim da se danas puno više upotrebljavaju kontinuirane pužne preše. Razlikujemo toplo i hladno prešana biljna ulja. Kod toplog prešanja pripremljena smjesa se zagrijava, gubi se dosta arome, ali je veći prinos ulja. Za razliku od toplog prešanja, kod hladnog prešanja temperatura ulja koji napušta prešu ne smije biti veća od 50°C . Prešanje se može provesti pri nižem tlaku, pa je tada prinos ulja manji, ali je ulje intenzivnije po okusu, mirisu i boji (Bockisch, 1998). Iz tih razloga hladno prešana ulja su skuplja od toplo prešanih ulja.

Tehnološki proces proizvodnje jestivih hladno prešanih i nerafiniranih ulja (**Slika 3**) obuhvaća dvije osnovne faze:

- priprema sirovine za izdvajanje ulja;
- izdvajanje ulja mehaničkim putem.

Priprema sirovine za izdvajanje ulja obuhvaća čišćenje, ljuštenje i mljevenje sirovine (Dimić, 2005).



Slika3 Proces proizvodnje djevičanskog i hladno prešanog biljnog ulja (Dimić, 2002)

Kontinuirane pužne preše mogu biti instalirane u funkciji:

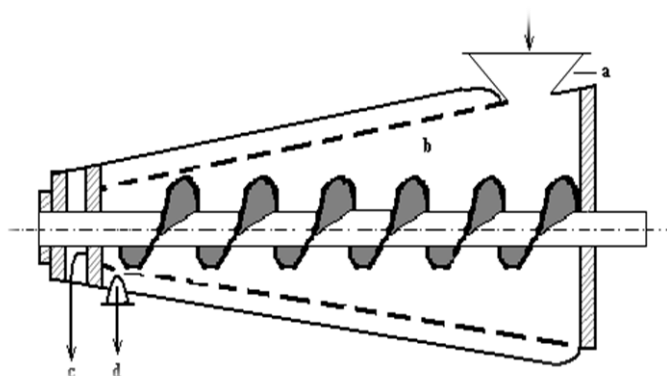
- predpreše, kod kojih je stupanj djelovanja 50-60% u odnosu na sadržaj ulja;
- završne preše, kod kojih stupanj djelovanja iznosi 80-90% (Dimić, 2002).

Glavni elementi kontinuiranih pužnih preša su:

- vodoravni puž;
- koš koji se nalazi oko puža;
- uređaj za punjenje i doziranje materijala;
- uređaj za regulaciju debljine pogače;

- zupčani prijenosnik i
- kućište preše (**Slika 4**).

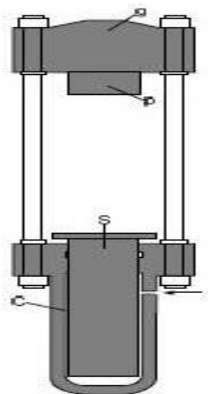
Prilikom prešanja, puž zahvaća materijal koji se uvodi kroz uređaj za doziranje materijala, te ga prenosi iz većeg u manji prostor, ovdje dolazi do sabijanja materijala, porasta tlaka i cijeđenja ulja (Dimić i Turkulov, 2000). Odgovarajućom konstrukcijom izlaznog konusa regulira se debljina pogače, a to utječe i na radni tlak u preši. Što je manji otvor na glavi preše, tlak u preši je veći i obrnuto (Rac, 1964). Nakon završetka procesa prešanja sirovo ulje sadrži udio netopljivih nečistoća, koje mu umanjuju kvalitetu. Da bi se uklonile netopljive nečistoće iz sirovog ulja primjenjuju se procesi centrifugiranja, taloženja i filtracije.



ulaz materijala (a), perforirano konusno kućište s pužnom osovinom (b), izlaz isprešane pogače (c), izlaz ulja (d)

Slika 4 Shema kontinuirane pužne preše (Rac, 1964)

Hidraulične preše (**Slika 5**) su najstariji uređaji za proizvodnju jestivih biljnih ulja. Njihova primjena danas je vrlo rijetka, isključivo se koriste za proizvodnju maslinovog i bučinog ulja. Njihov rad se zasniva na Pascalovom zakonu, gdje se dobivaju veliki tlakovi pomoću malih sila, a tlak u tekućinama se širi na sve strane jednako (Rac, 1964).



Tlačni cilindar (c), stap (S), glava preše (g), protustap (p)

Slika 5 Shema hidrauličke preše (Rac, 1964)

2.4. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Kvarenje biljnih ulja uzrokovano procesom oksidacije predstavlja najčešći tip kvarenja ulja (Moslavac, 2010). Testovi koji se koriste za određivanje održivosti masti i ulja prikazani su u **Tablici 5**.

Tablica 5 Analitičke metode (testovi) za određivanje održivosti masti i ulja (Dimić i Turkulov, 2000)

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETAR
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM test (engl. <i>Active Oxygen Method</i>) ili	Peroksidi
Swift test	
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

2.4.1. Oven test

Schaal Oven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje održivosti biljnih ulja. Provodi se na način da se uzorci ulja zagrijavaju određeno vrijeme u termostatu ili sušioniku na 60 ili 63°C. Nakon tog prati se porast peroksidnog broja u određenim vremenskim razmacima (24h), te eventualne senzorske promjene. Rezultati Schaal Oven testa izražavaju se kao:

- peroksidni broj nakon određenog vremena držanja uzorka pri 63°C;

- vrijeme (u danima) za koje se pojavi užeglost i utvrdi senzorskim ispitivanjima;
- broj dana za koji se postiže unaprijed utvrđeni peroksidni broj.

Važno je naglasiti da jedan dan Schaal Oven testa odgovara održivosti ulja 6-12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić i Turkulov, 2000).

2.4.2. Rancimat test

Rancimat testom također se provodi ubrzana oksidacija ulja korištenjem Rancimat uređaja pri povišenoj temperaturi uz konstantan dovod zraka. Hlapljivi spojevi koji nastaju oksidacijom ulja pri povišenoj temperaturi uvode se u deioniziranu vodu te se ovi hlapljivi produkti određuju konduktometrijski sa automatskim registriranjem vodljivosti u funkciji vremena. Mjerenjem porasta vodljivosti može se istovremeno pratiti i oksidacija ulja. Indukcijski period (u satima) se označava kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka, što je vrijeme indukcije dulje, ulje ima bolju oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986).

2.4.3. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)

Kod Swift testa uzorci ulja se zagrijavaju i kroz njih prolazi struja zraka u Swift aparatu. U određenim vremenskim razmacima uzorci ulja se uzimaju i određuje se peroksidni broj (PV). Održivost ulja se najčešće određuje do peroksidnog broja 5 mmol O₂/kg. Kvalitetna ulja koja su dobre održivosti moraju imati peroksidni broj manji od 5 mmol O₂/kg (Rade i sur., 2001).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ovog rada realiziran je na Katedri za prehrambeno inženjerstvo (laboratorij za tehnologiju ulja i masti) i na Katedri za projektiranje tehnoloških procesa na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku.

3.1. ZADATAK

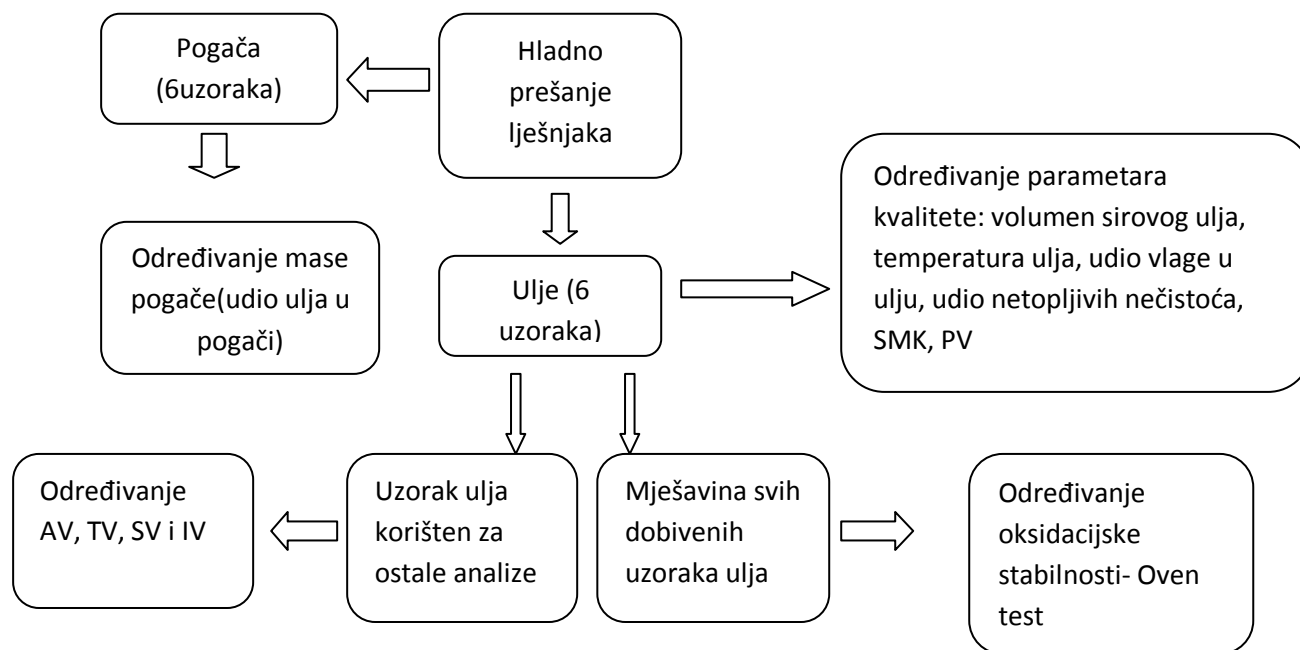
Zadatak rada bio je sljedeći:

- ispitati utjecaj procesnih parametara hladnog prešanja na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog lješnjakovog ulja;
- odrediti održivost ili oksidacijsku stabilnost lješnjakovog ulja;
- ispitati utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost lješnjakovog ulja.

Da bi se ispitao utjecaj antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja, korišteni su sljedeći prirodni antioksidansi:

- ekstrakt ružmarina (Oxy' Less CS) (0,1% i 0,3%);
- ekstrakt zelenog čaja (0,1% i 0,3%);
- ekstrakt nara (0,1% i 0,3%);
- ekstrakt maslinovog lista (0,1% i 0,3%);
- eterično ulje origana (0,05%);
- eterično ulje kadulje (0,05%), te
- eterično ulje rtanjskog čaja (0,05%).

U svrhu preglednijeg tijeka istraživanja na **Slici 6** je prikazana shema eksperimentalnog dijela rada.



Slika 6 Shema eksperimentalnog dijela rada

3.2. MATERIJAL

3.2.1. Jezgra lješnjaka

U eksperimentalnom dijelu rada za dobivanje lješnjakovog ulja korišten je oljušteni lješnjak (**Slika 7**), dobiven iz PP Orahovica, a uzgojen 2013. godine. Postupkom hladnog prešanja uz primjenu različitih procesnih parametara dobiveno je hladno prešano lješnjakovo ulje.



Slika 7 Plod lješnjaka

3.2.2. Reagensi

Korišteni su sljedeći reagensi:

- petroleter;
- smjesa ledene octene kiseline i kloroforma (3:2);
- hladno zasićena otopina kalij jodida (KI);
- 0,01 M otopina natrij tiosulfata;
- 1% -tna otopina škroba;
- 0,1 M vodena otopina natrij hidroksida;
- neutralizirana smjesa etiletera i 96% -tnog etanola;
- fenolftalein;
- natrijev sulfat (Na_2SO_4);
- izooktan;
- *p* –anisidin;
- kvarcni pijesak i
- *n* –heksan.

3.2.3. Uređaji

Korišteni su sljedeći uređaji:

- kontinuirana pužna preša (SPU 20, ElektroMotor Šimon d.o.o. Senta, Srbija);
- centrifuga (Sigma 2-16, Njemačka);
- analitička vaga (Denver Instruments, Njemačka);
- tehnička vaga (Kern, Njemačka);
- spektrofotometar (UV- 1700, Shimadzu- Japan);
- termostat –binder (FED 53, Njemačka);
- mlin (Janke & Kunkel, IKA labortechnik, Njemačka) i
- soxhlet (INKO, Poljska).

3.2.4. Antioksidansi

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti hladno prešanog lješnjakovog ulja korišteno je sedam prirodnih antioksidansa:

- ekstrakt ružmarina tip Oxy'Less CS (Naturex, Francuska);

- ekstrakt zelenog čaja (Naturex, Francuska);
- ekstrakt nara (Naturex, Francuska);
- ekstrakt maslinovog lista (Exxentia, Španjolska);
- eterično ulje origana;
- eterično ulje kadulje i
- eterično ulje rtanjskog čaja.

3.2.4.1. Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS)

Ekstrakt ružmarina dobiven je iz listova ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.). Specifikacija ekstrakta ružmarina prikazana je u **Tablici 6**.

Tablica 6 Specifikacija ekstrakta ružmarina (Oxy'Less CS)

SPECIFIKACIJA	
Izgled	prah
Boja	bež
Miris	karakterističan
Topljivost	topljiv u vodi
Udio karnosolne kiseline	18-22%
Zaštitni faktor (PF)	>12
Suha tvar ekstrakta	92-98%

3.2.4.2. Ekstrakt zelenog čaja

Ekstrakt zelenog čaja proizveden je iz lista biljke *Camellia sinensis* L. Specifikacija ekstrakta zelenog čaja prikazana je u **Tablici 7**.

Tablica 7 Specifikacija ekstrakta zelenog čaja

SPECIFIKACIJA	
Izgled	prah
Boja	žuta do smeđa
Miris	trpak
Udio vode %	8% (maksimalno)
Specifična težina	<0,3%
Udio epigalokatehin galata (EGCG)	>20%
Udio kofeina	<0,5%
Udio katehina	>30%

3.2.4.3. Ekstrakt nara

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt dobiven iz nara (*Punica granatum* L.). Po sastavu je maltodektrin, a specifikacija ovog ekstrakta prikazana je u **Tablici 8**.

Tablica 8 Specifikacija ekstrakta nara

SPECIFIKACIJA	
Izgled	prah
Topljivost	topljiv u vodi
Udio elagične kiseline	>10%
Suhi ekstrakt	>95%

3.2.4.4. Ekstrakt maslinovog lista

Ekstrakt maslinovog lista je suhi ekstrakt u praškastoj formi, proizveden od lista masline (*Olea europaea* L.). U specifikaciji ekstrakta, po sastavu sadrži 4,41% DPE.

3.2.4.5. Eterično ulje origana

Eterično ulje origana (*Origanum vulgare*), eterično ulje kadulje (*Salvia officinalis*) i eterično ulje rtanjskog čaja (*Satureja Montana*) dobiveni su postupkom parne destilacije (Ph Jug IV, 1984).

Origano (*Origanum vulgare* L.) se koristi kao ljekovita biljka zbog svojih antibakterijskih, antigljivičnih i antioksidacijskih svojstava. Komponente odgovorne za antioksidacijsko djelovanje origana su :

- timol;
- karvakrol i
- timohinon.

Istraživanja su pokazala da ekstrakt origana usporava lipidnu oksidaciju.

3.2.4.6. Eterično ulje kadulje

Kadulja (*Salvia Officinalis* L.) zajedno sa ružmarinom posjeduje vrlo visoku antioksidacijsku aktivnost među biljkama. Ona je također i jedna od najčešće korištenih biljaka. Antioksidacijsko djelovanje kadulje pripisuje se prisustvu fenolnih diterpena, fenolnih kiselina i flavonoida.

3.2.4.7. Eterično ulje rtanjskog čaja

Rtanjski čaj (*Satureja Montana* L.) ili primorski vrijesak ubraja se u aromatične ljekovite biljke. Ima antioksidacijsko djelovanje zbog prisustva karvakrola, cimola, fenola i dr. Sadrži eterično ulje (do 2%), tanine (do 7%), te se upotrebljava u vidu čaja i praha (Grlić, 1986).

3.3. METODE

3.3.1. Hladno prešanje

Na pužnoj preši (**Slika 8**) laboratorijskim postupkom hladnog prešanja dobiveno je ulje iz jezgre lješnjaka. Masa polazne sirovine iznosila je 0,5 kg, te je ispitivan utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje ulja. Postupkom hladnog prešanja ispitivani su različiti procesni parametri: temperatura zagrijavanja izlaznog dijela glave preše (70°C, 100°C), frekvencija elektromotora (20 Hz, 40 Hz), te veličine otvora glave pužne preše (8 mm i 12 mm). Kapacitet preše iznosi 20 – 25 kg/h, na što najviše utječe vrsta materijala te udio vode u materijalu. Korištenjem različitih procesnih parametara postupak prešanja proveden je u šest eksperimenata prikazanih u **Tablici 10,11 i 12**.



Slika 8 Pužna preša (SPU, 20)

Pužna preša sastoji se od:

- lijevka u koji se dodaje sirovina;
- glave preše;

- otvora za pogaču;
- puža preše;
- prijenosnih mehanizama i
- elektromotora za pokretanje pužnice.

Princip prešanja je takav da snažna pužnica gura jezgre lješnjaka iz većeg zatvorenog prostora u manji, što dovodi do porasta tlaka i cijedenja ulja. Da bi se spriječio prazan hod, te začepljenje glave preše, jezgre lješnjaka su konstantno dodavane. Dobiveno sirovo ulje je skupljano u odgovarajuće tikvice (**Slika 9**), dobivenim pogačama (**Slika 10**) je izmjerena masa, zatim su hladjene na zraku, te skladištene u hladnjaku.



Slika 9 Uzorci sirovog ulja



Slika 10 Uzorak pogače

Nakon hladnog prešanja uzorci proizvedenog sirovog ulja su centrifugirani pomoću laboratorijske centrifuge pri 7800 o/min (**Slika 11**). Nakon provedenog centrifugiranja dobiven je konačni volume hladno prešanog lješnjakovog ulja, i uzorci ulja su tada skladišteni do sljedećih analiza osnovnih parametara kvalitete (Pravilnik o jestivim uljima I mastima NN 41/12.).



Slika 11 Centrifuga (Sigma 2 -16)

3.3.2. Određivanje udjela ulja i vlage u jezgri lješnjaka

Udio ulja određen je u aparaturi po *Soxhlet-u*, ekstrakcijom organskim otapalom *n*-heksanom. Aparatura po *Soxhlet-u* se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila (**Slika 12**). Tikvica je prethodno bila osušena na temperaturi 100-102°C jedan sat, zatim ohlađena u eksikatoru 30 min i izvagana na analitičkoj vagi. U tuljak za ekstrakciju stavljeno je 5 g uzorka, zatim je tuljak zatvoren vatom i stavljen u ekstraktor sa 150 ml *n*-heksana. Proces ekstrakcije trajao je oko 4 sata, nakon čega su se tikvice sa uljem sušile 1h u sušioniku na 105°C, ohladile te izvagale. Udio ulja izračunat je prema izrazu **(1)**:

$$\text{Udio ulja} = \frac{(a-b)}{c} \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

a – masa tikvice sa uzorkom (g);

b – masa prazne tikvice (g);

c – masa ispitivanog uzorka (g).



Slika 12 Soxhlet aparatura

Udio vlage određen je standardnom metodom AOAC 925.40 (2000). U prethodnu izvaganu i osušenu posudicu stavljeno je 5 g uzorka, te je posudica stavljena u sušionik na 103°C. Nakon 2h sušenja posudica s poklopcem stavljena je u eksikator na hlađenje do sobne temperature. Nakon hlađenja posudice uzorak je izvagan, te ponovno stavljen u sušionik s podignutim poklopcem 1h. Nakon toga ponovo je proveden postupak hlađenja i vaganja uzorka. Sušenje je ponavljano do konstantne mase, a udio vode u uzorku izračunat je prema izrazu **(2)**:

$$\text{Udio vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2)$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice sa uzorkom prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g).

3.3.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Parametri kvalitete koji su ispitivani su sljedeći:

- temperatura i volumen ulja;

- peroksidni broj;
- slobodne masne kiseline;
- udio netopljivih nečistoća u ulju;
- udio vlage u ulju;
- masa pogače i udio ulja u pogači;
- anisidinski i totox broj.

3.3.3.1. Određivanje temperature i volumena ulja

Postupak hladog prešanja jezgre I proizvodnja lješnjakovog ulja proveden je pri različitim procesnim parametrima. U dobivenim uzorcima sirovog ulja očitana je volumen, te izmjerena temperatura pomoću termometra. Uzorci sirovog ulja su centrifugirani (7800 o/min, 5 min), te nakon centrifugiranja ponovno je očitana volumen proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja.

3.3.3.2. Određivanje peroksidnog broja

Peroksidni broj određen je standardnom metodom ISO 3960 (2007). Uzorak ulja prvo je otopljen u otopini ledene octene kiseline i kloroforma, te mu je dodan kalij jodid (KI). Zatim je uzorak mućkan rukom jednu minutu, dodana mu je destilirana voda, te škrob kao indikator. Jod se oslobađa djelovanjem peroksida, te je jod titriran sa natrij tiosulfatom ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) uz škrob kao indikator (**Slika 13**). Peroksidni broj izračunat je prema izrazu **(3)**:

$$PV = \frac{(V_1 - V_0) \times 5}{m} \quad (3)$$

gdje je:

V_1 – mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenih za uzorak ulja,

V_0 – mL 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenih za slijepu probu,

m - masa uzorka (g).



Slika 13 Promjena boje prilikom titracije određivanja peroksidnog broja

3.3.3.3. Određivanje slobodnih masnih kiselina

SMK određene su standardnom metodom ISO 660 (1996). Ova metoda temelji se na titraciji ulja (otopljenog u otapalu) s otopinom natrij –hidroksida, koncentracije 0,1 mol/L. U Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL odvagano je 5 g ulja, zatim je dodano 50 mL smjese etera i etanola, te je sve promućkano. Dodano je nekoliko kapi fenolftaleina te je titrirano sa 0,1%-tnom otopinom natrij hidroksida (NaOH) do promjene boje. Udio slobodnih masnih kiselina izražen je kao % oleinske kiseline, te je izračunat prema izrazu **(4)**:

$$\%SMK = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad (4)$$

gdje je:

V – utrošak otopine NaOH za titraciju uzorka (mL);

c – koncentracija otopine NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$;

M – molekularna masa oleinske kiseline ($M = 282 \text{ g/mol}$);

m – masa uzorka ulja za ispitivanje (g).

3.3.3.4. Određivanje udjela netopljivih nečistoća u ulju

Za određivanje udjela netopljivih nečistoća u ulju korištena je standardna metoda ISO 663 (1992). Stakleni lijevak osušen je u sušioniku na 103 °C u trajanju od 30 min, zatim je ohlađen u eksikatoru te izvagan. U Erlenmayerovu tikvicu sa brušenim grlom i čepom dodano je 20 g uzorka ulja, te 100 mL otapala (*n*-heksan). Sve je promućkano te ostavljeno da stoji 20-30 minuta na temperaturi 20°C. Zatim je sastavljena aparatura za vakuum filtraciju i uzorak je filtriran (**Slika 14**). Sadržaj Erlenmayerove tikvice više puta je ispiran manjom količinom otapala. Udio netopljivih nečistoća izračunat je prema izrazu **(5)**:

$$\text{Udio netopljivih nečistoća} = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

gdje je:

m_0 - masa uzorka (g);

m_1 - masa osušenog filter lijevka (g);

m_2 - masa filter lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).



Slika 14 Postupak filtriranja ulja

3.3.3.5. Određivanje udjela vlage u ulju

Povećana količina vlage može dovesti do hidrolitičkih promjena, što dovodi do povećanja kiselosti ulja, te povećanja udjela SMK, čime se istovremeno smanjuje kvaliteta ulja. Za određivanje udjela vlage u ulju korištena je standardna metoda ISO 662 (1992). U staklenu posudicu s poklopcem, prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu te izvaganu, dodano je 5 g uzorka. Zatim je posudica s uzorkom stavljena na sušenje u sušionik na 103°C u trajanju od 2h (**Slika 15**). Nakon sušenja posudica je ohlađena u eksikatoru na sobnu temperaturu, te izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljan je sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja nije bio manji od 0,002 g. Udio vlage u ulju izračunat je prema izrazu (6):

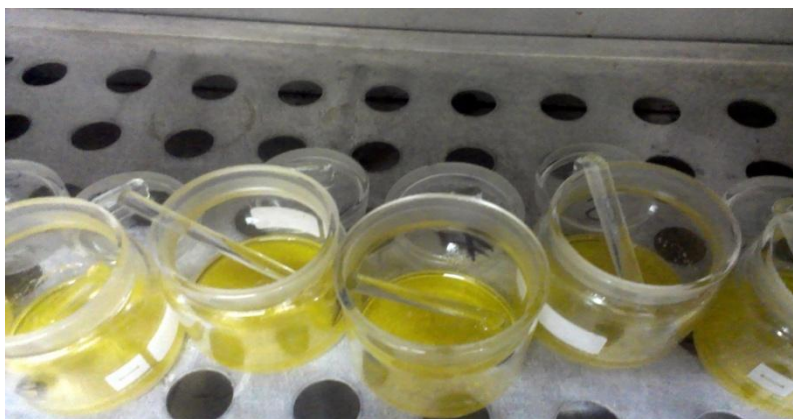
$$\text{Udio vode} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (6)$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g);

m_1 – masa posudice sa uzorkom prije sušenja (g);

m_2 – masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g).



Slika 15 Posudice za određivanje vlage u ulju

3.3.3.6. Određivanje mase pogače i udjela ulja u pogači

Postupkom hladnog prešanja dobiveno je ulje kao primarni produkt i pogača kao sekundarni produkt. Masa pogače izmjerena je na laboratorijskoj vagi, te je provedena ekstrakcija po *Soxhlet-u* radi određivanja udjela ulja u pogači.

3.3.3.7. Određivanje anisidinskog i totox broja

Za određivanje anisidinskog broja korištena je standardna metoda ISO 6885 (2006). Anisidinski broj definiran je kao povećanje vrijednosti apsorbancije otopine uzorka ulja (1 g) u 100 mL mješavine otapala i reagensa (*p*-anisidina), mjerenog na valnoj duljini 350 nm u kiveti od 10 mm. Zatim je uzorak ulja otopljen u izooktanu (2,2,4 trimetilpentane), uz dodatak *p*- anisidina i octene kiseline. Nakon stajanja 10 minuta na tamnom mjestu i pri sobnoj temperaturi. Pomoću spektrofotometra mjereno je povećanje apsorbancije na 350 nm (**Slika 16**). Anisidinski broj izračunat je prema izrazu **(7)**:

$$AV = 100 \times Q \times \frac{V}{m} \times [1,2 \times (A_1 - A_2 - A_0)] \quad (7)$$

gdje je:

Q - konstanta 0,01 (g/mL);

V – konstanta 25 mL;

m - masa uzorka u gramima;

A_0 - apsorbancija nereaktivne test otopine;

A_1 - apsorbancija reaktivne test otopine;

A_2 - apsorbancija slijepe probe;

1,2 - faktor korekcije za razrjeđenje test otopine dodatkom 1 mL ledene octene kiseline.
konstanta 0,01 (g/mL);



Slika 16 Spektrofotometar

Totox broj određuje se računski iz vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja prema izrazu **(8)**:

$$TV = (2 \times PV) + AV \quad (8)$$

gdje je:

PV- peroksidni broj;

AV- anisidinski broj.

3.3.4. Određivanje kemijskih karakteristika za identifikaciju ulja

U kemijske karakteristike ulja spadaju:

- saponifikacijski broj;
- jodni broj.

3.3.4.1. Određivanje saponifikacijskog broja

Za određivanje saponifikacijskog broja korištena je standardna metoda AOAC 920.160 (1999). U tikvicu je dodano 2 g ulja, 25 mL 0,5 M kalij hidroksida (KOH), stavljeno nekoliko staklenih kuglica i zagrijavano na vodenoj kupelji oko pola sata. Zatim je nakon završene saponifikacije u vruću vodu dodano nekoliko kapi 1%-tnog fenolftaleina i višak KOH titriran je sa 0,5 M klorovodikom (HCl), do nestanka crvene boje. Nakon titracije izračunat je saponifikacijski broj prema izrazu **(9)**:

$$SV = \frac{(a-b)}{Ok} \times 28,1 \quad (9)$$

gdje je:

a - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za slijepu probu;

b - mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za uzorak ulja;

Ok = odmijerna količina uzorka (g);

(1 mL 0,5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH).

3.3.4.2. Određivanje jodnog broja

Za određivanje jodnog broja korištena je standardna metoda AOAC 920.185 (1999). U tikvicu je odvagano 0,2-0,4 g ulja te otopljeno u 10 mL kloroforma, zatim je dodano 25 mL jodnog monobromida, sve dobro promućkano te ostavljeno 30 minuta na tamnom mjestu. Nakon toga dodano je 15 mL kalij jodida (KI), te oko 150 mL destilirane vode. Provedena je titracija sa 0,1 M natrij tiosulfatom, te je dodano 1-2 mL otopine škroba i produžena je titracija do nastanka plave boje. Provedena je i slijepa proba na isti način, samo bez ulja. Jodni broj je izračunat prema izrazu (10):

$$IV = \frac{(a-b)}{c} \times 0,01269 \times 100 \quad (10)$$

gdje je:

a - mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju slijepe probe;

b - mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju uzorka;

c - masa ispitivanog uzorka (g).

3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

3.3.5.1. Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Uzorci su pripremljeni tako da se u čašice odvagalo 30 g uzorka ulja, koje je zatim zagrijavano na magnetnoj mješalici sve dok se nije postigla temperatura 70°C. Nakon što se postigla određena temperatura ulja, u ulje su dodani prirodni antioksidansi (0,1% i 0,3%) na masu

ulja. Ulje sa dodanim antioksidansima (**Tablica 9**) zagrijavano je još 30 minuta na temperaturi od 70-80°C, uz neprestano miješanje. Zatim je uzorak ohlađen na sobnu temperaturu, te stavljen u termostat (Binder), i započeto je određivanje oksidacijske stabilnosti svježe proizvedenog hladno prešanog lješnjakovog ulja.

Tablica 9 Prikaz korištenih prirodnih antioksidanasa i njihove koncentracije

ANTIOKSIDANS	KONCENTRACIJA ANTIOKSIDANSA (%)
Ekstrakt ružmarina (Oxy'Less CS)	0,1 0,3
Ekstrakt zelenog čaja	0,1 0,3
Ekstrakt nara	0,1 0,3
Ekstrakt maslinovog lista	0,1 0,3
Eterično ulje origana	0,05
Eterično ulje kadulje	0,05
Eterično ulje rtanjskog čaja	0,05

3.3.5.2. Određivanje oksidacijske stabilnosti (Schaal Oven test)

Određivanje oksidacijske stabilnosti (Schaal Oven test) provedeno je na čistom uzorku hladno prešanom lješnjakovom ulju, te na uzorcima lješnjakovog ulja sa dodanim pojedinim prirodnim antioksidansima (0,1% i 0,3%). Uzorci su prvo zagrijavani u termostatu –Binderu (**Slika 17**) na temperaturi 63°C, te je praćen kroz četiri dana porast peroksidnog broja. Svakih 24h čisto lješnjakovo ulje (kontrolni uzorak) i lješnjakovo ulje sa dodanim pojedinim prirodnim antioksidansima je uzorkovano kako bi se mogao odrediti peroksidni broj. Prije uzorkovanja važno je dobro homogenizirati uzorke staklenim štapićem. Nakon homogeniziranja uzeto je u čašice 3 do 5 g ulja, a uzorci s uljem su vraćeni natrag u termostat. Kada je temperatura ulja dosegla sobnu temperaturu određen je peroksidni broj. Rezultati Schaal Oven testa prikazani su kao vrijednost peroksidnog broja (mmol O₂/kg) nakon određenog vremena držanja uzorka na 63°C.



Slika 17 Termostat sa uzorcima ispitivanih ulja

4. REZULTATI

Tablica 10 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete hladno prešanog lješnjakovog ulja

Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon centrifugiranja (mL)	Temperatura dobivenog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
N = 8 mm F = 30 Hz T = 70 °C	300	245	38	202,92	15,43	8,58	0	0,23	0,045	0,42
N = 8 mm F = 30 Hz T = 100 °C	320	270	52	216,90	12,32	8,20				

N – veličina otvora glave pužne preše (mm); T – temperatura zagrijavanja glave preše (°C); F – frekvencija elektromotora (Hz); NN - netopljive nečistoće; Pbr- peroksidni broj; SMK- slobodne masne kiseline

Tablica 11 Utjecaj veličine otvora glave preše na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete hladno prešanog lješnjakovog ulja

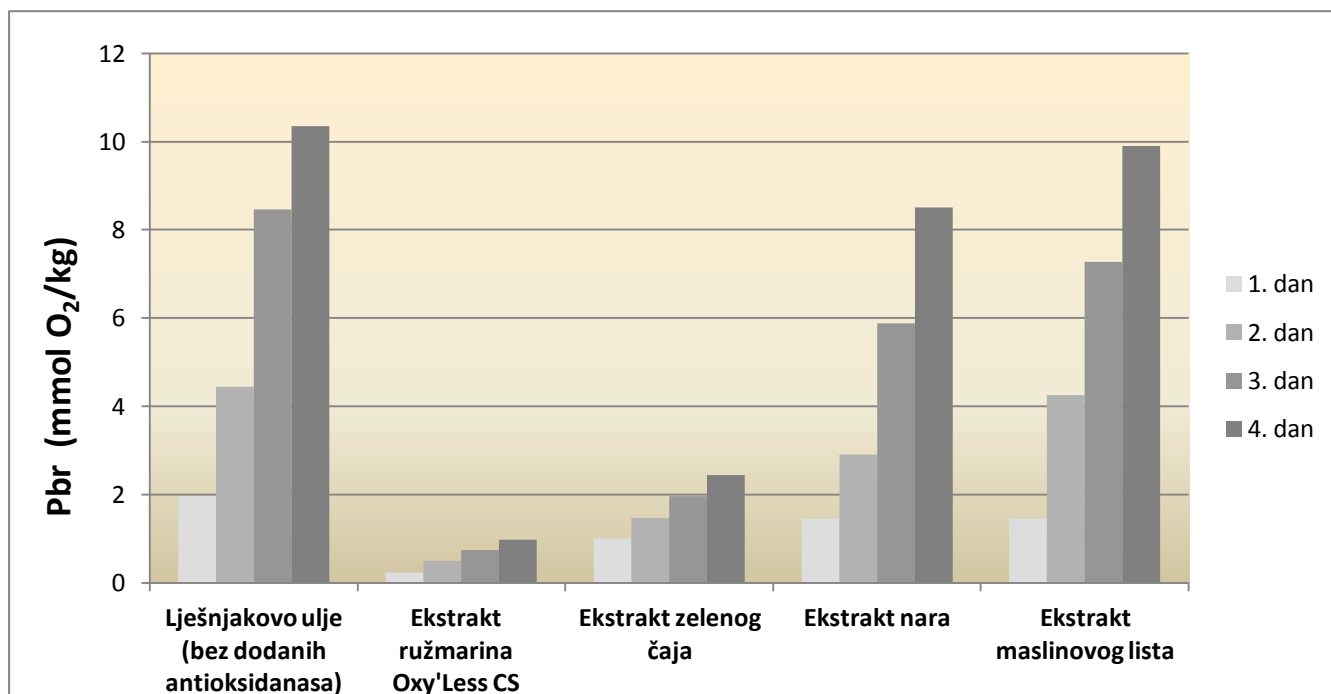
Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon centrifugiranja (mL)	Temperatura dobivenog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
N = 8 mm F = 40 Hz T = 85°C	330	265	54	215,94	14,06	8,01	0	0,23	0,045	0,42
N = 12 mm F = 40 Hz T = 85°C	315	240	53	208,06	15,92	8,04				

N – veličina otvora glave pužne preše (mm); *T* – temperatura zagrijavanja glave preše (°C); *F* – frekvencija elektromotora (Hz); *NN* - netopljive nečistoće; *Pbr*- peroksidni broj; *SMK*- slobodne masne kiseline

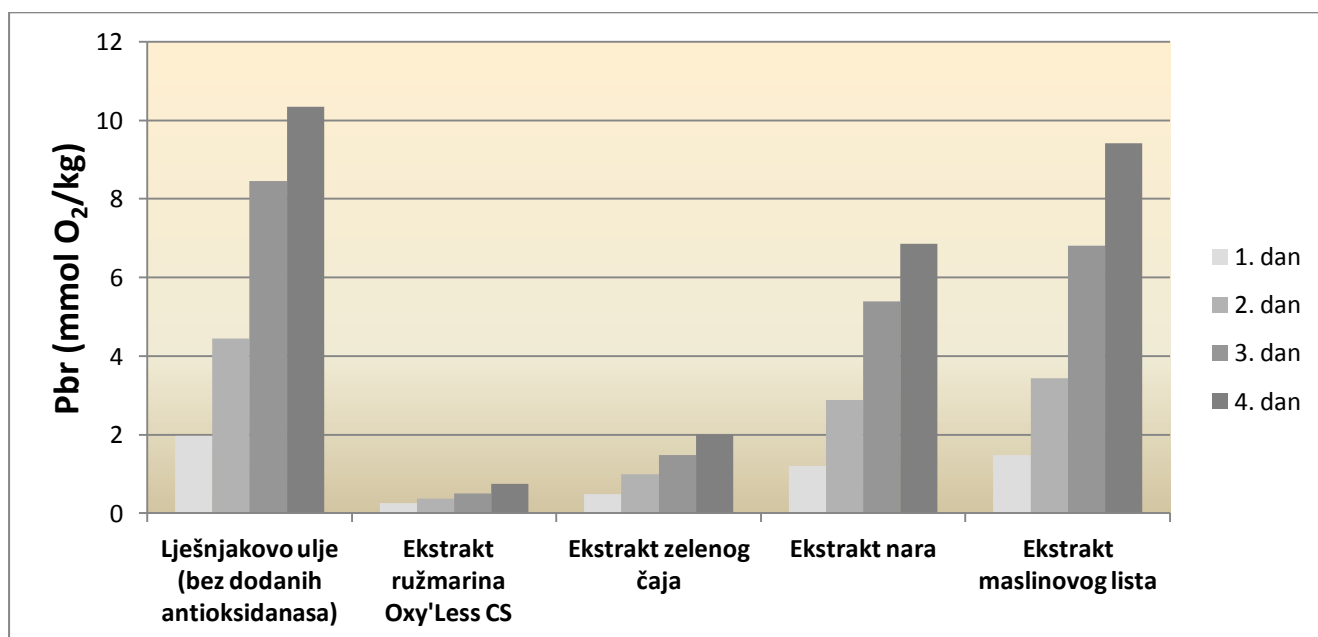
Tablica 12 Utjecaj frekvencije elektromotora na iskorištenje ulja i osnovne parametre kvalitete hladno prešanog lješnjakovog ulja

Parametri prešanja	Volumen sirovog ulja (mL)	Volumen ulja nakon centrifugiranja (mL)	Temperatura dobivenog ulja (°C)	Masa dobivene pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Pbr (mmol/kg)	SMK (%)	Voda (%)	NN (%)
N=10mm F = 40 Hz T = 100°C	230	175	50	132,01	15,53	8,05	0	0,23	0,045	0,42
N=10mm F = 20 Hz T = 100°C	290	245	50	222,92	13,20	8,09				

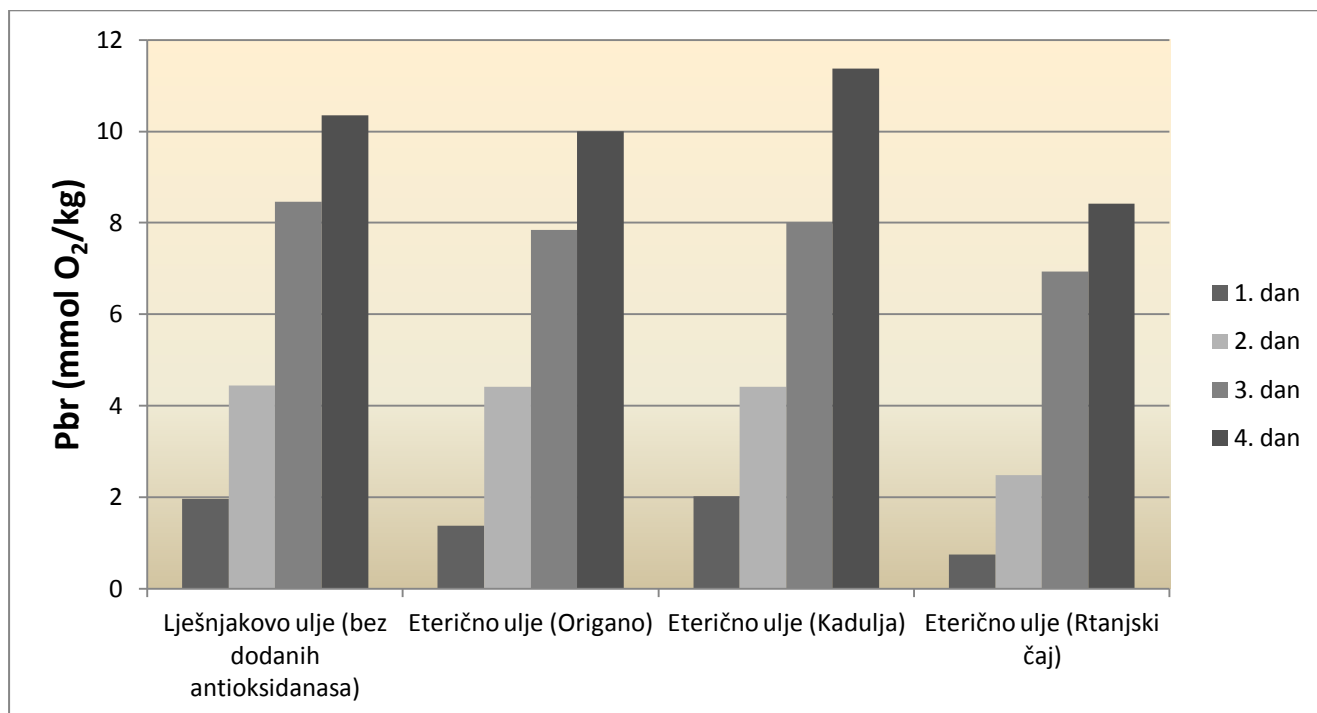
N – veličina otvora glave pužne preše (mm); T – temperatura zagrijavanja glave preše (°C); F – frekvencija elektromotora (Hz); NN - netopljive nečistoće; Pbr- peroksidni broj; SMK- slobodne masne kiseline



Slika 18 Utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa (0,1%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lješnjakovog ulja tijekom 4 dana ispitivanja



Slika 19 Utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa (0,3%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lješnjakovog ulja tijekom 4 dana ispitivanja



Slika 20 Utjecaj dodataka prirodnih antioksidanasa (eterična ulja 0,05%) na oksidacijsku stabilnost hladno prešanog lješnjakovog lješnjakovog ulja tijekom 4 dana ispitivanja

5. RASPRAVA

5.1. ISPITIVANJE UTJECAJA PARAMETARA PREŠANJA

Prije procesa hladnog prešanja određen je udio ulja u jezgri lješnjaka prema standardnoj metodi u dva ponavljanja, a udio ulja je izračunat prema izrazu **(1)**. Udio ulja izražen je kao srednja vrijednost koja je iznosila 58%. Standardnom metodom prema izrazu **(2)** izračunat je i udio vlage u jezgri lješnjaka. Provedena su dva ponavljanja, te je srednja vrijednost udjela vlage iznosila 4,08%. Rezultati ispitivanja utjecaja procesnih parametara prešanja na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog lješnjakovog ulja prikazani su u **Tablicama 10,11 i 12**. Polazna masa uzorka je iznosila 0,5 kg. U **Tablici 10** prikazan je rezultat ispitivanja utjecaja temperature zagrijavanja glave preše (70°C i 100°C). Prešanjem lješnjaka pri temperaturi 70°C dobiveno je 300 mL sirovog ulja, a pri temperaturi 100°C dobiveno je 320 mL sirovog ulja. Ovaj rezultat nam pokazuje da se primjenom više temperature zagrijavanja glave preše, dobiva veća količina sirovog lješnjakovog ulja. Nakon provedenog centrifugiranja dobiveno je 245 mL finalnog ulja pri temperature glave preše 70°C, te 270 mL ulja pri temperaturi 100°C. Prema dobivenim podacima vidljivo je da viša temperatura zagrijavanja glave preše značajno utječe na iskorištenje ulja, a razlog tome je što se povećanjem temperature glave preše, povećava i radni tlak prilikom čega dolazi do cijeđenja ulja iz uljarica (Martinez i sur., 2013). U **Tablici 11** prikazan je utjecaj veličine otvora glave preše (N) na količinu dobivenog ulja. Primjenom parametra N manjeg promjera (8 mm), dobiveno je 330 mL sirovog ulja, a primjenom parametra N većeg promjera (12 mm) dobiveno je 315 mL sirovog ulja. Iz rezultata je vidljivo da i nakon centrifugiranja primjenom manjeg otvora glave preše (8 mm) dobiveno je 265 mL finalnog ulja, za razliku od većeg otvora glave preše (12 mm) gdje je dobiveno 240 mL finalnog ulja. Može se također zaključiti da se primjenom parametra N manjeg promjera dobiva nusprodukt prešanja pogača, s manje zaostalog ulja. Razlog tome je što debljina pogače utječe na radni tlak u preši, te smanjenjem otvora glave preše povećava se radni tlak tijekom prešanja i veće je iskorištenje ulja (Rac i sur., 1964). U **Tablici 12** prikazan je i utjecaj parametra F frekvencije elektromotora tj. brzine pužnice (20 Hz, i 40 Hz) na iskorištenje i osnovne parametre kvalitete hladno prešanog lješnjakovog ulja. Uočeno je primjenom ovog parametra da se kod vrijednosti F od 20 Hz dobiva 290 mL sirovog ulja, a pri vrijednosti F od 40 Hz 230 mL sirovog ulja. Nakon provedenog centrifugiranja također je uočeno da pri nižim vrijednostima parametara F dobiven je veći volume finalnog ulja. Parametar F ima veliki utjecaj na iskorištenje ulja, jer se primjenom manjih vrijednosti parametra F dobivaju veće količine ulja (Kartika i sur., 2010). Tijekom eksperimenta, na

odabranim uzorcima proizvedenog hladno prešanog ulja praćeni su osnovni parametri kvalitete ulja: udio vlage, udio netopljivih nečistoća, SMK, anisidinski broj, totox broj i peroksidni broj. U svih šest uzoraka srednja vrijednost udjela vlage u finalnom ulju iznosila je 0,045%. Prisutnost vode u ulju dovodi do hidrolitičke razgradnje triacilglicerola, što dovodi do nastanka slobodnih masnih kiselina i glicerola. Udio SMK u ulju je iznosio 0,23% (računato na oleinsku kiselinu), što je vrlo niska vrijednost, te nam govori da je ulje dobre kvalitete. Također jedan od važnih pokazatelja kvalitete proizvedenog lješnjakovog ulja je peroksidni broj. Što je vrijednost peroksidnog broja niža, to je ulje bolje kvalitete. U ovom eksperimentu dobivena vrijednost peroksidnog broja iznosila je 0 mmol O₂/kg, što nam ukazuje na izuzetno dobru kvalitetu lješnjakovog ulja. To je vrlo bitno zato što takvo ulje nije potrebno dodatno rafinirati. Na odabranom uzorku ulja određene su i vrijednosti anisidinskog i totox broja. Vrijednost anisidinskog broja izračunata je prema izraz (7), te je dobivena vrijednost iznosila 0,19. Vrijednost totox broja izračunata je prema izrazu (8), te je dobivena vrijednost iznosila 0,19. Smatra se da je ulje dobre kvalitete ako mu je vrijednost anisidinskog broja niža od 2, a vrijednost totox broja niža od 4 (Frankel, 2005). Prema tome također možemo vidjeti da je dobiveno hladno prešano lješnjakovo ulje dobre kvalitete. Udio netopljivih nečistoća u ulju je iznosio 0,42%, te u maloj mjeri odstupa od Pravilnika o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Kako bi se ova vrijednost dovela unutar vrijednosti propisane Pravilnikom potrebno je provesti postupak uklanjanja krutih čestica iz ulja (sedimentacija, filtracija, centrifugiranje).

5.2. ODREĐIVANJE KARAKTERISTIKA ZA IDENTIFIKACIJU ULJA

Na uzorcima finalnog ulja dobivenim primjenom procesnih parametara danih u **Tablicama 10, 11 i 12**, ispitivane su i kemijske karakteristike potrebne za identifikaciju ovog lješnjakovog ulja. U kemijske karakteristike spadaju jodni broj i saponifikacijski broj. Vrijednost jodnog broja izračunata je prema izrazu (10) i iznosila je 91,55 g I₂/100 g. Vrijednost saponifikacijskog broja izračunata je prema izrazu (9), te je iznosila 191,46 mg KOH/g ulja. Gledajući vrijednosti jodnog i saponifikacijskog broja koje su dobivene, lješnjakovo ulje najviše po sastavu sliči bademovom ulju, s obzirom na vrijednosti jodnog i saponifikacijskog broja koje su se kretale u jednakom rasponu.

5.3. ISPITIVANJE UTJECAJA DODATKA PRIRODNIH ANTIOKSIDANASA NA OKSIDACIJSKU STABILNOST LJEŠNJAKOVOG ULJA

Dodatak prirodnih antioksidanasa u koncentraciji 0,1%, te oksidacijska stabilnost lješnjakovog ulja određena je Schaal Oven testom i prikazana kroz porast peroksidnog broja u trajanju analize od četiri dana. Na **Slici 18** je prikazana vrijednost peroksidnog broja čistog uzorka ulja na početku ispitivanja, te PV vrijednost lješnjakovog ulja sa dodanim prirodnim antioksidansima (0,1%). Prema rezultatima dobivenim Schaal Oven testom na **Slici 18** možemo vidjeti da je ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS pokazao najveću antioksidacijsku aktivnost, te je znatno prešao održivost ulja prema oksidacijskom kvarenju, što se očituje u niskoj vrijednosti PV (0,98 mmol O₂/kg) nakon četiri dana provođenja testa. Rezultati su pokazali da vrlo nisku efikasnost zaštite lješnjakovog ulja pokazuje ekstrakt maslinovog lista i ekstrakt nara. Prema tome vrijednost peroksidnog broja za ulje sa ekstraktom nara je iznosila 8,50 mmol O₂/kg nakon četiri dana, a PV vrijednost s ekstraktom maslinovog lista je iznosila 9,90 mmol O₂/kg. Ekstrakt nara i ekstrakt maslinovog lista gotovo da i nisu imali nekog utjecaja na oksidacijsku stabilnost lješnjakovog ulja uspoređujući njihove PV vrijednosti nakon četiri dana testa, gdje uzorak čistog ulja ima PV 10,35 mmol O₂/kg, a ekstrakt nara 8,50 mmol O₂/kg. Razlog tome može biti da se ekstrakt nara nije dobro otopio u uzorku. Ekstrakt zelenog čaja je također pokazao dobru zaštitu prema oksidaciji lješnjakovog ulja, što se očituje u niskoj vrijednosti PV (2,45 mmol O₂/kg), nakon četiri dana provođenja testa. Oksidacijska stabilnost hladno prešanog lješnjakovog ulja i ulja sa dodanim prirodnim antioksidansima u koncentraciji od 0,3% prikazana je porastom vrijednosti peroksidnog broja tijekom četiri dana trajanja testa. Na **Slici 19** prikazana je PV vrijednost čistog uzorka ulja na početku ispitivanja, te ulja sa dodanim pojedinim prirodnim antioksidansima (0,3%) tijekom četiri dana trajanja Schaal Oven testa. Rezultati nam pokazuju izuzetno dobru stabilnost lješnjakovog ulja sa dodatkom ekstrakta ružmarina Oxy'Less CS prema oksidacijskom kvarenju, sa PV vrijednošću od 0,74 mmol O₂/kg tijekom četiri dana trajanja testa. Također, dobru stabilnost prema oksidacijskom kvarenju pokazuje i ekstrakt zelenog čaja, čija PV vrijednost je 2 mmol O₂/kg. Nešto nižu PV vrijednost od čistog uzorka ulja (10,35 mmol O₂/kg) imaju ekstrakt nara (6,86 mmol O₂/kg) i ekstrakt maslinovog lista (9,41 mmol O₂/kg). Sveobuhvatno gledajući na dodatak prirodnih antioksidansa u koncentracijama (0,1% i 0,3%) možemo vidjeti da ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS najbolje

štiti lješnjakovo ulje od oksidacijskog kvarenja. Razlog tome je što ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS ima veliki udio karnosolne kiseline, koja ima izuzetno veliku antioksidacijsku aktivnost, čak veću i od nekih sintetskih antioksidanasa. Također, možemo zaključiti da dodatak ispitivanih prirodnih antioksidanasa u koncentraciji 0,3% ima bolji učinak na stabilnost ulja prema oksidacijskom kvarenju, nego koncentracija prirodnih antioksidanasa 0,1%. Ekstrakt zelenog čaja ima također jako dobro antioksidacijsko djelovanje. Dodan u lješnjakovo ulje u koncentraciji 0,1% i 0,3% ekstrakt zelenog čaja dovodi do izuzetno niske PV vrijednost u ulju nakon četiri dana testa (oko 2 mmol O₂/kg). Dobro antioksidacijsko djelovanje pripisuje se velikom udjelu polifenola u ekstraktu zelenog čaja, koji imaju bolji antioksidacijski učinak i od vitamina C. Na **Slici 20** možemo vidjeti da je dodatak eteričnog ulja rtanjskog čaja u koncentraciji 0,05% pokazao najveću stabilnost tj. održivost prema oksidacijskom kvarenju lješnjakovog ulja u odnosu na primjenu eteričnog ulja origana i kadulje. To se može vidjeti u niskoj vrijednosti peroksidnog broja koja iznosi 8,42 mmol O₂/kg nakon četiri dana trajanja testa. Origano nije imao nekog posebnog utjecaja na oksidacijsku stabilnost ulja uspoređujući njegovu PV vrijednost (10 mmol O₂/kg) s PV vrijednošću čistog ulja (10,35 mmol O₂/kg). Dosta nisku stabilnost prema oksidacijskom kvarenju pokazuje dodano eterično ulje kadulje, sa vrijednošću peroksidnog broja od 11,38 mmol O₂/kg nakon četiri dana testa. Dakle, eterično ulje kadulje (0,05%) u ovom ulju djeluje kao prooksidans, ubrzava oksidaciju lješnjakovog ulja.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata koji su dobiveni u okviru ovog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

1. Uzorci jezgre lješnjaka sadrže 58% ulja i 4,08% vlage.
2. Rezultati su pokazali da korištenjem različitih procesnih parametara hladnog prešanja (temperatura zagrijavanja glave preše, frekvencija elektromotora te veličina otvora glave preše), uveliko utječu na iskorištenje i kvalitetu proizvedenog lješnjakovog ulja.
3. Primjenom otvora glave preše manjeg promjera (8mm) dobiveno je više ulja, te je manje ulja zaostalo u pogači; razlog tome je što u preši nastaje veći radni tlak primjenom otvora manjeg promjera.
4. Zagrijavanje glave preše također utječe na iskorištenje ulja, pri većim temperaturama glave preše dobiveno je više ulja, s tim da temperatura dobivenog ulja ne smije prijeći 50°C da bi dobiveno ulje bilo kategorizirano kao hladno prešano.
5. Primjenom niže vrijednosti frekvencije elektromotora (brzine pužnice) dobiveno je više lješnjakovog ulja.
6. Procesni parametri prešanja nemaju nekakav poseban utjecaj na osnovne parametre kvalitete lješnjakovog ulja (peroksidni broj, slobodne masne kiseline, udio vlage i udio netopljivih nečistoća).
7. Mali udio vlage, netopljivih nečistoća, peroksidnog broja i slobodnih masnih kiselina pokazuju da je dobiveno lješnjakovo ulje izuzetno dobre kvalitete.
8. Proizvedeno hladno prešano lješnjakovo ulje ima vrijednost peroksidnog broja 0 mmol O₂/kg, što nam ukazuje da u ulju nije započeo proces oksidacijskog kvarenja.
9. Dobivene niske vrijednosti anisidinskog i totok broja od 0,19 također ukazuju na dobru kvalitetu lješnjakovog ulja.
10. Najveća efikasnost zaštite lješnjakovog ulja od oksidacijskog kvarenja postignuta je dodatkom ekstrakta ružmarina OxyLess CS (0,1% i 0,3%), zahvaljujući visokom udjelu karnosolne kiseline koja ima izrazita antioksidacijska svojstva.
11. Primjenom ekstrakta zelenog čaja (0,1% i 0,3%) ostvarena je bolja zaštita lješnjakovog ulja od oksidacije u odnosu na dodatak ekstrakta nara i ekstrakta maslinovog lista.
12. Eterično ulje origana (0,05%) i eterično ulje rtanjskog čaja (0,05%) nisu pokazali zadovoljavajuće rezultate kod stabilizacije ovog ulja jer im se vrijednosti peroksidnog broja nisu puno razlikovale od vrijednosti čistog uzorka bez dodanih prirodnih antioksidanasa.

13. Najmanju efikasnost zaštite lješnjakovog ulja od oksidacijskog kvarenja nakon četiri dana testa pokazalo je eterično ulje kadulje (0,05%), jer u ispitivanom ulju ubrzava proces oksidacije.

7. LITERATURA

- Abramović H, Abram V: Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Food Technology and Biotechnology*, 43: 63–70, 2005.
- Ahn JH, Kim YP, Seo EM, Choi YK, Kim HS: Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering*, 84: 327-334, 2008.
- AOAC: Official Methods of Analysis, seventeenth ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, USA, 2000.
- AOAC: Official Methods of Analysis, sixteenth ed. AOAC International, Gaithersburg, 1999.
- Bailey KC: The Retardation of Chemical Reactions. Edward Arnold Co., str. 111-179, London, 1936.
- Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, Gruzdiene PR: Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Research International*, 33: 785-791, 2000.
- Becker EM, Nissen LR, Skibsted LH: Antioxidant evaluation protocols: Food quality of health effects. *European Food Research & Technology*, 219: 561-571, 2004.
- Berra D, Lahiri D, Nag A: Studies on a natural antioxidant for stabilisation of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. *Journal of Food Engineering*, 74: 542- 545, 2006.
- Besten V: Utjecaj procesnih parametara prešanja na iskorištenje i kvalitetu hladno prešanog suncokretovog ulja. Diplomski rad. Prehrambeno- tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Bockisch M: Fats and oils handbook. AOCS Press Champaign Illinois, str. 56, 1998.
- Budin JT, William Breene M, Putnam DH: Some Compositional properties of *Camelina* (*Camelina sativa* L.Crantz) seeds and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72: 309-315, 1995.

Crapiste GH, Brevedan MIV, Carelli AA: Oxidation of Sunflower Oil during Storage. Journal of the American Oil Chemists' Society, 76: 1437-1443, 1999.

Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Univerzitetski udžbenik. Sarajevo, str. 36, 2008.

Deuel HJ: The Lipids. Interscience publishers, New York, str. 10, 1951.

Dimić E, Radoičić J, Lazić V, Vukša V: Jestiva nerafinisana ulja suncokreta – Problemi i perspektive. Tematski zbornik, Novi Sad, 60-62, 2002.

Dimić E, Turkulov J: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja. Tehnološki fakultet, Novi sad, 32-33, 2000.

Dimić E: Hladno ceđena ulja. Tehnološki fakultet, Novi sad, str. 47, 2005.

Eidhin DN, Burke J, O'Beirne D: Oxidative Stability of ω 3 –rich camelina oil and camelina oil-based spread compared with plant and fish oils and sunflower spread. Journal of Food Science, 68: 345-353, 2003.

Emanuel NM, Lyaskovskaj I: The inhibition of Fat oxidation Process. Press Pergamon, New York, 90-95, 1967.

Erkan N, Ayranci G, Ayranci E: Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. Food Chemistry, 110: 76-82, 2008.

Frankel EN: Lipid Oxidation. Second ed. The Oily Press Bridgwater, UK, 2005.

Gray JI: Measurement of Lipid Oxidation: A Review. Journal of the American Oil Chemists' Society, 55: 539-546, 1978.

Gunstone FD: Oils and fats in the Food Industry. Dundee, UK, str. 23, 2008.

Gunstone FD: The Chemistry of Oils and Fats. Blackwell Publishing, UK, str. 55, 2004.

Hui YH: Bailey's industrial oil & fat products, Volume 2, Edible oils and fat products: Oils and oil seeds, Fifth edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

Imbrea F, Jurcoane S, Halmajan HV, Duda M, Botos L: *Camelina sativa*: a new source of vegetal oils. Romanian Biotechnological Letters, 16: 6263–6270, 2011.

ISO 3960: Animal and vegetable fats and oils – determination of peroxide value, 1998.

ISO 663: Animal and vegetable fats and oils – determination of insoluble impurities content, 1992.

ISO 6885: Animal and vegetable fats and oils – determination of anisidine value, 2006.

Karleskind A: Oils and fats Manual, Volume 1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

Karleskind A: Oils and fats Manual, Volume 1, Intercept Ltd, Andover, Hampshire, UK, 1996.

Karlson P: Biokemija. Školska knjiga, Zagreb, str. 206, 1993.

Kartika A, Pontalier P.Y, Rigal L: Twin-screw extruder for oil processing of sunflower seeds: Thermo-mechanical pressing and solvent extraction in a single step. Industrial Crops and Products, 72: 297-304, 2010.

Koprivnjak O: Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola. MIH doo, Poreč, str. 43, 2006.

Labuza TP, Dugan LR: Kinetics of Lipid Oxidation in Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 3: 355-405, 1971.

Laubli MW, Bruttal PA: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method. Journal of the American Oil Chemists' Society, 11: 63-69, 1986.

Lelas V: Procesi pripreme hrane. Tehnička knjiga, Zagreb, str. 45, 2008.

Mandić ML: Znanost o prehrani. Prehrambeno- tehnološki fakultet, Osijek, str. 23, 2007.

Marcone M: Analytical Techniques in Food Biochemistry, In Food Biochemistry and Food Processing, Blackwell Publishing, USA, str. 25, 2006.

Martinez M, Penci C, Marin A, Ribotta P: Screw press extraction of almond: Oil recovery and oxidative stability. *Journal of Food Engineering*, 72: 40-45, 2013.

Min DB, Smouse TH: Flavor Chemistry Of Food and Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 3: 58-72, 1985.

Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o jestivim uljima i mastima. *Narodne novine* 041/2012, 2012.

Moslavac T: Tehnologija ulja i masti. Interna skripta. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2013.

Moure A, Cruz JM, Franco D, Domunguez JM, Sineiro J, Parajo JC: Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72: 145-171, 2001.

Oštrić-Matijašević B , Vidmar-Andrejašić L: Autooksidacija lipida. Savjetovanje tehnologije industrije ulja, Beograd, str. 25, 1989.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J, Karlović D, Radenković V: Feete, Seife, Anstrichmittel. *European Journal of Lipid Science and Tehnology*, 84: 101, 1982.

Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: Tehnologija ulja i masti. Tehnološki fakultet, Novi sad, str. 72, 1980.

Pašić M: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom *tert*-butilhidrokinona i prirodnih antioksidansa. Specijalistički rad. Prehrambeno- tehnološki fakultet, Osijek, 2010.

Paterson HBW: Handling and storage of oilseeds, fats and meal. *Food Chemistry*, 52: 249-253, 1989.

Petrik J: Polifenoli-Antioksidansi. Zavod za medicinsku biokemiju i hepatologiju. Zagreb, 2009.

Pharmacopoea Jugoslavica, Editio Quarta (Ph. Jug. IV), Vol. 1, Federal Institute of Public-Health, Belgrade, Yugoslavia, 1984.

Pilgeram AL, Sands DC, Boss D, Dale N, Wichman D, Lamb P, Lu C, Barrows R, Kirkpatrick M, Thompson B, Johnson DL: *Camelina sativa*, A Montana Omega-3 and Fuel Crop. [online] <<https://www.hort.purdue.edu/newcrop/ncnu07/pdfs/pilgeram129-131.pdf>>2007, Pristupljeno 10. ožujka 2014.

Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M: Antioxidant in Food. Woodhed Publishing, USA, str.103, 2001.

Propisi tehničke komisije: Commissione Technika, Italija, 1988.

Rac M: Ulja i masti. Privredni pregled, Beograd, str. 72, 1964.

Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida. Durieux, Zagreb, str. 63, 2001.

Richhmeimer SL, Bernart MW, King GA, Kent MC, Bailey DT: Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes from Rosemary. Journal of the American Oil Chemists' Society, 73: 507-514, 1996.

Shahidi F, Zhong Y: Antioksidants: Regulatory status. Bailey's Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, str. 152, 2005.

Shahidi F: Natural antioxidants: an overview, In: Natural Antioxidants, Chemistry, Health Effects, and Applications. AOCS Press, Champaign, Illinois, str. 1-11, 1997.

Simic MG, Karel M: Autooxidation in Food and Biological Systems. Plenum Press. New York, 1980.

Simopoulos, AP: The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases. *Experimental Biology and Medicine*, 233: 674-688, 2008.

Subhashinee Wijerante SK, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of Almonds and Their By-products in Food Model Systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83: 223-230, 2006.

Swern D: Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, str. 53, 1972. Szterk A, Roszko M, Sosinska E, Derewiaka D, Lewicki PP: Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87: 637-645, 2010.

Škevin D: Utjecaj prirodnih antioksidanasa na održivost i svojstva djevičanskog maslinovog ulja sorte oblica i buharica. Doktorski rad. Prehrambeno-biotehnološki fakultet. Zagreb, 2003.

Teh SS, Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis*, 30: 26–31, 2013.

Topallar H, Bayrak Y, Iscan M: A Kinetic study on the autooxidation of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74: 1323-1327, 1997.

Trajković J, Baras J, Mirić M, Šiler S: Analiza životnih namirnica. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 51, 1983.

Tyagi VK, Vasishtha AK: Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 499-506, 1996.

Volmut K: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propil galata i ekstrakta ružmarina. Specijalistički rad. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2010.

Vrbaški Ž: Odabrana poglavlja tehnologije ulja i masti. Viša tehnološka škola, Zrenjanin, str. 24, 1972.

Wang M: Lipids. Fats and oils, 7: 12-24, 2002.

Warner K: Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53: 9906-9910, 2005.

Weatherilt H, Pala M: Composition of hazelnuts and possible implications on health, paper in press

Weiss T: Food Oils and their Uses. The AVI Publishing Company Inc. Westport, USA, str. 295, 1970.

Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. European Journal of Lipid Science and Technology, 103: 752-767, 2001.

Zlatanov MD, Antova GA: Lipid composition of nuts from almond, hazelnut and walnut, Scientific Works HIFFI – Plovdiv, Vol. XLIII, Jubilee Scientific conference „DFSTT-98“, 1-5, 1998.

Zubr, J: Oil-seed crop: *Camelina sativa*. Industrial Crops and Products, 6: 113–119, 1997.